

第二章 文獻回顧

§2-1 常溫濕拌混凝土之接觸層(Contact layer)

混凝土之基本組成材料為水泥、砂及粗骨材。當水泥、砂及粗骨材與一定配比之水攪拌後，水泥顆粒將產生水化反應並生成氫氧化鈣(CH 晶體)、矽酸鈣水化物(C-S-H 膠體)及其他多種化合物，其中 C-S-H 膠體具膠結性，將砂及粗骨材黏結一起，成為混凝土強度之主要來源。Buyukozturk 等【1】將混凝土模擬成二相位材料(two-phase material)以便於分析研究，水泥漿或水泥砂漿為基材，粗骨材為加勁材。Bentur【2】經由 SEM 觀察混凝土中剝落之粗骨材發現，粗骨材表面附著有約 100 μm 厚的過渡區，此過渡區包含兩層，一層為在粗骨材表面約 1 μm 厚的複膜 (duplex film)，其成份為 CH 晶體及 C-S-H 膠體，另一層則為含大量 CH 晶體、一些 C-S-H 膠體及少量鈣鉭石(Ettringite)之多孔隙區域，稱為孔隙轉換區 (porous transition zone)，此孔隙區域厚度約 20 μm ~100 μm ，因此 Bentur 認為界面區應包含兩個弱面，粗骨材表面為一弱面 (即骨材區；Aggregate contact layer)，其強度與骨材的化學性質及粗糙程度有關，另一弱面則為孔隙轉換區 (porous transition zone)，亦稱為砂漿層 (Matrix contact layer)，其微觀結構將隨水灰比高低及矽灰含量多寡而變化。此兩層合稱為過渡區 (Interfacial Transition zone；ITZ)，且這些弱面將會影響到混凝土的耐久性。

混凝土之力學行為乃下列三者之函數，如圖 2-1 所示【3,4】

1. 連續基體：(Matrix)由 C-S-H 產生之 Matrix
2. 不連續之骨材：Fine interfacial void cause discontinuity (指砂漿無法填滿部份)。
3. 接觸層：Contact layer，又分為：
 - 砂漿區：Matrix contact layer→即過渡區其水灰比較 Matrix 高。
 - 骨材區：Aggregate contact layer→其強度與骨材種類有關(石英質較碳酸質大)。

§2-2 骨材與水泥基材間界面之微觀結構

很早以前人們就發現在水泥漿體和骨材之間存在一個薄弱的環帶，直到

1972年，法國 G. Farran 明確提出過渡區(transition zone)的概念。他利用顯微鏡觀察，發現在骨材周圍的水泥漿體中，有一個暈狀的區域，其中水化產物的密度低於外面水泥基材中水化產物的密度，其顯微組織與外圍的水泥複合材料及純水泥複合材料有所不同。

在 1981 年，S. Mindness 等人【5】利用 SEM 對純水泥材料進行觀察，發現 CH 晶體的微觀結構呈現針刺狀，且具有強烈的結晶性，因 CH 晶體在水化過程中會形成具方向性結晶結構排列，同時部分 CH 晶體在水化過程中會互相推擠，造成多孔狀態，此現象對強度會產生不良之影響。

§2-3 過渡區之形成原因

有關骨材與水泥漿界面處過渡區(孔隙轉換區)之形成原因仍未有明確之定論，相關討論文獻也相當缺乏，根據前人針對混凝土材料中水泥漿與骨材間過渡區形成的原因作深入之探討【7, 8, 9, 10】，過渡區形成的原因可歸納為下列兩因素：

(1). 泌水和屏壁效應(wall effect)

所謂泌水是指混凝土澆製後，水分子由於比重較小，故水會往上浮，在上浮的過程中若遇到骨材的阻礙，水分子就會附著在這些地方，造成局部的水灰比過高，進而降低了骨材周圍水泥漿體的緻密性。而屏壁效應則是由於平均粒徑 $75\mu\text{m}$ 的水泥顆粒無法將 $10\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 的骨材表面之空間填充地像基材一樣緻密。

(2). 骨材表面之 CH 晶體排列較鬆散

因為 CH 晶體與骨材間之界面能(interfacial energy)小於其與水泥漿體之界面能，使其於水化作用過程中，鈣離子會有朝骨材移動的趨勢。故骨材周圍極易形成過飽和溶液，促使 CH 晶體析出並附著於骨材的表面。而這些 CH 晶體排列具方向性，無法形成緻密的堆積，造成多孔隙的微觀結構。

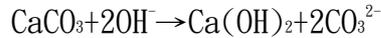
由此可知，過渡區之所以成為一多孔結構，與界面存在大量的 CH 晶體有關。張倩瑜等人指出界面區中 CH 晶體的含量特別高之可能原因有二：

(1). 以能量的觀點考量，由於 CH 晶體與骨材間之界面能(interfacial energy)

小於其與水泥漿體之界面能，使得在水化作用進行的過程當中，產生鈣離子向骨材移動的趨勢，因此在骨材周圍很容易形成過飽和溶液，而促使 CH 晶

體析出，並沿著骨材表面成長。

- (2). 由於絕大多數骨材均是含鈣的化合物，一旦與鹼性的水泥漿體接觸，內部的鈣離子很容易被置換出來， CaCO_3 就是一典型的例子，其反應式為：



基於以上兩個原因，CH 晶體極易在界面區形成堆積，自然地界面區之 CH 晶體含量會特別高，另外根據鈣離子與矽離子之差異，亦可說明 CH 晶體為何容易在界面區產生，分述如下：

- (1). 鈣離子為金屬離子，故容易在水中移動，而矽離子非金屬離子，在水泥拌合完成後尚未水化時，骨材界面區由於泌水現象及毛細現象，界面區會存在有水分，因此在界面區的鈣離子較多。
- (2). 鈣離子的游離能為 589.8KJ/mole 小於矽離子的游離能 786.5KJ/mole，因此鈣原子較矽原子更易形成離子且鈣離子亦較易移動。

§2-4 過渡區的理論

過渡區的概念首度被提出後，關於過渡區的理論就陸續出現，較具代表性的觀點有【11】：Barnes-Diamond 模型、Ollivier-Grandet 模型、Zimbelmann 模型及 Monteiro 模型等，分述如下：

- (1). Barnes-Diamond 模型(1978) 【12】

Barnes 和 Diamond 使用玻璃骨材，觀察其與水泥漿體界面過渡區，提出以下之觀點。水泥基材-骨材間之結構可分為兩層，第一層是附著在骨材表面的複膜(Duplex Film)，厚度約 $1\mu\text{m}$ ，此複膜由兩層物質組成，一是堆積在骨材表面的 CH 連續結晶薄膜，另外為絨毛狀的 C-S-H 膠體。接在複膜外的第二層為多孔界面區，厚度約 $50\sim 100\mu\text{m}$ ，其中含有 C-S-H 膠體、大量的 CH 晶體及一些鈣釩石(Ettringite)，此區域比起外圍的水泥基材有更多的孔隙。

- (2). Ollivier-Grandet 模型(1982) 【13】

Ollivier 和 Grandet 提出的模型顯示骨材表面 CH 的取向和鈣釩石、C-S-H 的結晶狀況。如圖 2-2 所示。

- (3). Zimbelmann 模型(1985) 【14】

如圖 2-3，在骨材表面 $2\sim 3\mu\text{m}$ 厚度為水泥和骨材相接觸的一個層，稱為接

觸層。接觸層的形成是在水泥水化數分鐘後，在骨材表面形成一層細小的 CH 結晶，這些細小的結晶約在 16 小時後終止生長。而此時在接觸層上方開始長出相當大的 CH 板狀結晶，尺寸為 $10\ \mu\text{m}\sim 30\ \mu\text{m}$ ，並嵌於過渡區內，此過渡區由相鄰的疏鬆水化物組成，其孔隙率約為 50%。此外還有一些小的 CH 晶體集合沈澱在中間層，中間層厚約 $20\ \mu\text{m}$ 。在中間層，針狀或棒狀水化物黏附於接觸層上，黏結力主要由六方形 CH 傳遞。Zimbelmann 認為隨著齡期的增長，接觸層出現裂縫，因而出現新的垂直於骨材表面的板狀 CH，由於結晶壓力而使接觸層脫離骨材表面。因此在長齡期(80 天以上)，儘管漿體結構變強了，界面的黏結力卻下降。

(4). Monteiro 模型(1988)【15】

水泥顆粒溶解的離子很容易擴散到骨材周圍高水灰比區域，由於過渡區的高孔隙率，為晶體生長提供了較多的空間，可以形成較大的晶體，因此 CH 以 C 軸垂直於骨材表面而形成。

以上各模型之共同處是骨材表面上 CH 之取向生長；而不同的是對其他水化物之描述。不過各模型還是一致認為，過渡區為局部高水灰比的區域，晶體尺寸大，結構疏鬆且水化物晶體的取向性隨與骨材表面的距離增加而減弱。

§2-5 常溫濕拌混凝土過渡區的結構

由於混凝土過渡區之取樣測定非常困難，故有關混凝土中過渡區的知識可公認者非常少，另根據 Maso【4，16】研究可從混凝土澆灌時起之過渡區的發展層次瞭解其結構如下：

- (1)• 在新拌混凝土中，沿粗骨材周圍形成水膜，使接近骨材處較遠離骨材(指水泥漿本體)所形成的水灰比高。
- (2)• 與水泥漿體中，矽酸鈣(C_3S)和鋁酸鈣(C_3A)化合物溶解產生鈣、硫酸根、氫氧根和鋁酸鹽離子，它們相互結合形成鈣矽石(AFT)和氫氧化鈣(CH)，貼近骨材的結晶產物由於高水灰比含有比較大的結晶，因此所形成的骨架結構其孔隙比水泥漿基體或砂漿基體孔隙為多。
- (3)• 隨著水化進展，C-S-H 以及 CH 和 AFT 之二次較小的晶體填充于大的 AFT 及 CH 晶體所構成的骨架間孔隙內，則有助於改善密度並提高過渡區強度。

§2-6 常溫濕拌混凝土過渡區的強度

- Hsu 與 Slate【17】經由實驗發現，界面黏結強度約為水泥基材抗拉強度的 33%~67%，此外，Slate 和 Matheus【18】發現界面區附近，除形成一微觀結構較為鬆散之轉換外，還可能因水泥基材乾縮行為而造成界面『脫黏裂紋』。Zaitsev【19】分析混凝土的破裂行為，假設破壞由脫黏裂紋開始，先沿著骨材與水泥漿體之界面傳遞，到達某一臨界角度時，再轉折進入水泥基材內，進入水泥基材前脫黏裂紋之擴展，將造成混凝土於巔峰載重前應力-應變曲線顯現非線性行為，進而限制混凝土之抗拉強度。當脫黏裂紋在傳遞過程中遭遇骨材，由於骨材與水泥界面為一弱面，因此裂紋易朝界面偏斜，最後混凝土中所有脫黏裂紋彼此連接相通，就形成混凝土之破裂剖面。
- 在混凝土中，水化產物和骨材顆粒間的粘結是由凡得瓦爾力所造成，因此過渡區任何點的強度取決于其中「孔的體積」和「孔徑大小」，即使低水灰比的混凝土，在早期其過渡區內孔隙的體積和孔徑大小比砂漿基體為大，因此前者強度較低，但隨著齡期的增長，由於 C-S-H 填充孔隙，使得混凝土過渡區的強度可以等於甚至大於砂漿基體的強度。
- 除毛細孔體積大和氫氧化鈣晶體外，造成混凝土過渡區強度差的主要原因是其所存在的微裂縫。
- 微裂縫的數量取決于許多參數，包括骨材尺寸及其級配、水泥用量、水灰比、新拌混凝土的固化強度、養護條件、環境濕度和混凝土的水化熱。
- 骨材級配差的混凝土拌合物，在搗實時易析離，因此在粗骨材周圍形成一層厚的水膜，特別在顆粒下部水膜尤厚，骨材尺寸越大水膜會越厚。
- 在上述條件下形成的過渡區，受到骨材和水化水泥漿體間相對變位所產生的拉應力時易發生開裂，此相對變位發生於混凝土乾燥或冷卻過程中，換言之混凝土在荷重前其過渡區中已有微裂縫，故於加載時將有增加微裂縫尺寸及數量的作用。

§2-7 過渡區對混凝土性質的影響【20, 21】

- (1) 過渡區是混凝土中最弱的一環，可視為混凝土強度的極限相，因為其破壞並不需非常高的能量來擴展已經存在於過渡區的裂縫，即使在極限強度的 40%~70%，施加單位應力也可得到較高的應變增量，由此可以解釋骨材或水

化水泥漿體或砂漿在單軸壓力試驗破壞前，通常保持彈性，而混凝土本身卻呈現非彈性行為。

- (2) • 當應力高於極限強度的 70%左右，在砂漿基體的大孔中因應力集中，當其量足以引發開裂，則隨應力增加其基體裂縫逐漸擴散，直到與原始發生自過渡區的裂縫相連接時裂縫便形成連續的系統，材料就破壞了。
- (3) • 在壓力載重下，基體裂縫的形成和擴展需要大量的能量，但在拉力載重下，裂縫僅須非常低的應力就會迅速的擴展。此現象說明了為何混凝土在拉力作用下呈脆性破壞，而在壓力作用下則顯得較具韌性及混凝土的抗拉強度比抗壓強度低得多的理由。
- (4) • 因過渡區存在的孔隙體積和微裂縫，對混凝土的剛性或彈性模數有很大影響。過渡區在複合材料的兩種組分(即砂漿基體和粗骨材)間起著搭接作用，複合材料由於搭接破壞(即在過渡區中的孔隙和微裂縫)而不能傳遞應力，故其剛性多半是小的。當暴露於火中，由於微裂縫開裂使混凝土彈性模數的下降比抗壓強度之下降要快得多。
- (5) • 過渡區的特性同樣也影響混凝土的耐久性，預力混凝土和鋼筋混凝土構件常常由於埋入鋼筋的腐蝕而破壞，鋼筋的腐蝕速率受混凝土滲透性的影響很大。粗骨材界面處過渡區中存在的微裂縫是使得混凝土之滲透性比相應之水化水泥漿體或砂漿之滲透性為大的主要理由，且透氣性和透水性也是混凝土中鋼筋銹蝕的先決條件。
- (6) • 雖然界面易產生脫黏裂紋，導致混凝土強度降低，但也提供混凝土韌性機構(toughening mechanism)，使得混凝土材料之破裂韌性高於水泥基材的破裂韌性。

§2-8 過渡區所呈現之混凝土特性

- (1) • 混凝土拉伸時呈脆性，但壓縮時顯得比較堅韌。
- (2) • 混凝土之組成成分，分別以單軸壓力試驗時直到破壞都保持彈性，而混凝土本身卻呈現非彈性的行為。
- (3) • 混凝土抗壓強度較其抗拉强度高(約 10 倍)。
- (4) • 水泥用量、水灰比和水化齡期一定時，水泥砂漿常比相應的混凝土強，同樣的當粗骨材尺寸增大時，則混凝土的強度就會下降。

(5) • 混凝土之滲透性比相應的水泥漿體的滲透性高。

(6) • 混凝土暴露於火中，其彈性模數的下降比抗壓強度的降低要快得多。

上述問題之徵結在於大顆粒骨材與水泥漿體間存在的過渡區，雖然過渡區具有與水泥漿體相同的元素組成，但其結構與性質與水化水泥漿體不同，因此可將過渡區作為混凝土結構的另一個相來處理。

